



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

Offenlegungsschrift
DE 198 17 534 A 1

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/06
C 01 B 3/50
B 01 D 53/22

21 Aktenz. ichen: 198 17 534.5
22 Anmeldetag: 16. 4. 98
23 Offenlegungstag: 21. 10. 99

⑦ Anmelder:
Mannesmann AG, 40213 Düsseldorf, DE

⑧ Vertreter:
P. Meissner und Kollegen, 14199 Berlin

② Erfinder:
Nowak, Wolfgang, Dr.rer.nat., 51107 Köln, DE;
Bracker, Gerd-Peter, Dr.-Ing., 45525 Hattingen, DE

③ Entgegenhaltungen:
DE 1 95 39 648 A1
EP 03 45 908 B1
EP 04 82 222 A1

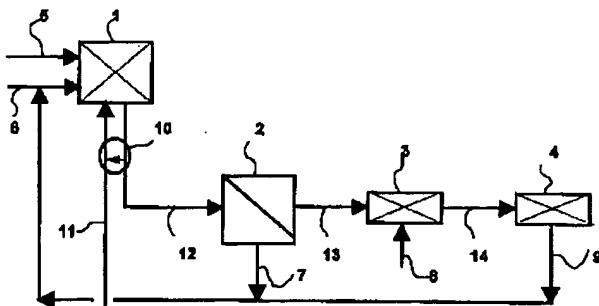
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren und Anlage zur Erzeugung elektrischer Energie

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Erzeugung elektrischer Energie durch

- Erzeugung eines H₂-reichen sowie Anteile an CO₂ und CO enthaltenden Rohgases durch katalytische Umwandlung von flüssigen und/oder gasförmigen Brennstoffen,
- Entfernung von störenden Verunreinigungen aus dem Rohgas zur Bildung eines für eine Brennstoffzelle geeigneten H₂-Gasstroms,
- Zuführung des H₂-Gasstroms in den Anodenraum einer Brennstoffzelle, deren Kathodenraum zur Erzeugung von elektrischem Strom ein O₂-reicher Gasstrom zugeführt wird. Dabei wird
- das erzeugte H₂-reiche Rohgas einem Membranfilter zur Abtrennung des Gehalts an CO₂, eines großen Teils des CO und gegebenenfalls weiterer verunreinigender Bestandteile zugeführt und in einen Filterabgasstrom und einen vorgereinigten H₂-Gasstrom aufgeteilt und
- der vorgereinigte H₂-Gasstrom wird anschließend einer selektiven katalytischen Oxidation des darin noch enthaltenen CO-Anteils unterzogen und anschließend der Brennstoffzelle zugeführt.



DE 19817534 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine Anlage zu dessen Durchführung.

Aus der EP 0 345 908 B1 ist ein Verfahren zur Umwandlung von Brennstoff auf der Basis von Kohlenwasserstoffen in Elektrizität bekannt. Dabei findet in einem ersten Schritt eine katalytische Umwandlung des Brennstoffs in ein H₂-reiches Gas statt. Diese Umwandlung kann beispielsweise in Form einer Dampfreformierung von leichten Kohlenwasserstoffen wie etwa Methan erfolgen. Zur Erhöhung des H₂-Gehaltes kann dabei im Anschluß an die Dampfreformierung in an sich bekannter Weise eine Shift-Reaktion angeschlossen werden. In einem zweiten Schritt wird das auf diese Weise erzeugte H₂-reiche Rohgas einer Druck-Wechsel-Adsorptionseinheit zugeführt, um einen H₂-Gasstrom von hoher Reinheit zu erzeugen. Das gereinigte H₂-Gas wird dann dem Anodenraum einer Brennstoffzelle zur Erzeugung von elektrischem Strom zugeführt. Bei diesem Verfahren werden Brennstoffzellen auf der Basis von Phosphorsäure (PAFC) eingesetzt. Obwohl dieser Typ von Brennstoffzelle gegen Verunreinigungen des als Brennstoff dem Anodenraum zugeführten Gases weitgehend unempfindlich ist, wird diese Gasreinigung durchgeführt, um den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sowie deren Lebensdauer zu erhöhen.

Andere Typen von Brennstoffzellen sind im Vergleich zu dem Typ PAFC relativ empfindlich gegen Verunreinigungen des Anodengases. Dies ist beispielsweise bei Brennstoffzellen mit einem aus einer Polymermembran gebildeten Elektrolyten (PEM-Brennstoffzelle) der Fall. Dabei muß sicher gestellt sein, daß der Gehalt etwa an CO kleiner als 10 ppm ist.

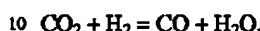
Die Gasreinigung mit Druck-Wechsel-Adsorbern erfordert einen relativ hohen Anlagenaufwand und treibt die Betriebskosten eines entsprechenden Systems stark in die Höhe. Es ist bekannt, ein H₂-reiches Gas von störenden Bestandteilen dadurch zu reinigen, daß man dieses Gas durch einen Membranfilter hindurchleitet. Dieser ist so gestaltet, daß größere Moleküle wie etwa CO₂ im Unterschied zu den kleineren Molekülen wie H₂ die Membranwand nicht passieren können. Für eine derartige Gastrennung können beispielsweise Molekularsiebe auf der Basis von Zeolithen eingesetzt werden. Bei der Erzeugung eines H₂-reichen Rohgases durch Dampfreformierung ist jedoch regelmäßig ein erheblicher Anteil an Wasserdampf im Rohgas enthalten. Dieser Dampfanteil neigt zum Kondensieren im Molekularsieb und führt zu einem Verstopfen der Poren des Molekularsiebs, so daß auch der Wasserstoffanteil nicht mehr passieren kann.

Einen H₂-Gasstrom mit relativ hoher Reinheit könnte man beispielsweise auch durch Einsatz eines Filtermoduls mit Palladium-Membran erzeugen. Ein solches Filtermodul ist jedoch außerordentlich teuer und würde zu sehr hohen Gasreinigungskosten führen.

Seit mindestens 10 Jahren ist es auch bekannt, zur Gasreinigung Hohlfasermembranen (Polymermembranfilter) einzusetzen. Damit lassen sich zwar Bestandteile des Rohgases wie etwa CO₂ und N₂ herausfiltern, nicht jedoch der für viele Brennstoffzellen schädliche Anteil an CO, zumindest nicht in ausreichendem Maße. Das ebenfalls durchgelassene Wasser schadet nicht, wenigstens solange die Menge in Grenzen bleibt. Der Gasstrom muß in der Brennstoffzelle ohnehin mit Feuchtigkeit konditioniert werden.

Schließlich ist es bekannt, durch selektive katalytische Oxidation schädliche Bestandteile eines Medienstromes zu oxidieren. Im vorliegenden Fall könnte also das schädliche

CO durch eine Oxidation in das unschädliche CO₂ umgewandelt werden. Eine solche Art der "Gasreinigung" hätte jedoch den Nachteil, daß der dem Anodenraum der Brennstoffzelle zuzuführende Gasstrom mit erheblichen Mengen Ballaststoffen belastet wäre, die den Wirkungsgrad der Gesamtanlage beeinträchtigen würden. Weiterhin kommt es infolge eines hohen CO₂-Partialdrucks am Katalysator der Brennstoffzelle zu einer Rückreaktion nach der Formel:



Es bildet sich also CO, wodurch sich die Zelle quasi selbst "vergiftet".

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art dahingehend weiterzubilden, daß eine Reinigung des Rohgases für die Verwendung als Anodengas mit möglichst geringem Aufwand und hinreichendem Reinigungsgrad erfolgt. Ferner soll eine Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens vorgeschlagen werden.

15 Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich des Verfahrens mit den im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen. Eine erfindungsgemäße Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens weist die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 11 auf. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

20 Je nach Art des bei der Erzeugung eines H₂-reichen Rohgases angewendeten Verfahrens weist dieses Rohgas unterschiedliche Gehalte an H₂ und CO sowie sonstige Schad- und Ballastanteile auf. Bei der Dampfreformierung von Methan in einem indirekt beheizten Reformer besteht das Rohgas im wesentlichen aus H₂, CO, CO₂, restlichem Wasserdampf und gegebenenfalls einem Restanteil an nicht umgewandeltem Methan. Wird die Reformierung dagegen in einem Reformer durchgeführt, der auf direktem Wege durch

25 Teilverbrennung des eingesetzten Prozeßgases beheizt wird, so kommen insbesondere Stickstoff und Stickoxide hinzu. Bei Verwendung von Prozeßgasen mit Schwefelanteilen fallen auch entsprechende Mengen an Schwefelverbindungen an. Um einerseits die für die Funktion der Brennstoffzelle

30 schädlichen Komponenten wie CO abzusondern und andererseits den Anteil an Ballaststoffen zu vermindern, die zwar die grundsätzliche Funktion der Brennstoffzelle nicht schädigen, wohl aber deren Leistungsfähigkeit, sieht die Erfindung vor, den mit den störenden Verunreinigungen belasteten H₂-reichen Strom des Rohgases zunächst ein Membranfilter, vorzugsweise ein Polymermembranfilter, passieren zu lassen, um einen vorgereinigten H₂-Gasstrom zu erzeugen,

35 der neben H₂ praktisch nur noch Wasserdampf und einen Teil des ursprünglichen CO-Gehaltes enthält, da das Membranfilter das vergleichsweise kleine Molekül CO weitgehend nicht zurückhält. Lediglich die größeren Gasmoleküle wie etwa CO₂ und N₂ bleiben praktisch vollständig als Restantat zurück. Diese Art der Gasreinigung mittels eines Membranfilters erfordert vergleichsweise wenig Anlagen- aufwand, führt jedoch noch nicht zu einem H₂-Gas, das für

40 den unmittelbaren Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet wäre, da es noch zuviel an schädlichem CO enthält. Die Erfindung sieht daher vor, in einem zweiten Schritt der Gasreinigung eine selektive katalytische Oxidation dieses CO-Anteils vorzunehmen, das CO also zu CO₂ zu oxidieren. Auch

45 dieser Schritt erfordert vergleichsweise wenig Anlagen- und Betriebsaufwand. Eine nochmalige Abscheidung des durch die selektive katalytische Oxidation gebildeten CO₂-Anteils ist nicht erforderlich, da dieser Anteil nach Abscheidung der ursprünglich vorhandenen Schad- und Ballastanteile vergleichsweise gering ist und die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle entsprechend weniger beeinträchtigt. Besonders empfehlenswert ist es, nach der beispielweise

50 55 60 65

durch Dampfreformierung in einem indirekt beheizten Reformer erfolgenden Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases, dieses Rohgas zunächst noch einer Shift-Reaktion zu unterziehen, um den Gehalt an CO von vornherein deutlich zu vermindern. Dadurch kann der Restgehalt an CO_2 nach der selektiven katalytischen Oxidation auf sehr kleine Werte beschränkt werden. Die im Verfahren einsetzbaren Brennstoffe können insbesondere gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe, aber auch andere organische Verbindungen wie etwa Alkohole sein.

Mit besonderem Vorteil wird das erfundungsgemäße Verfahren in der Weise ausgeführt, daß bei der katalytischen Umwandlung der eingesetzten Brennstoffe der Betriebsdruck von vornherein so hoch gewählt wird, daß unter Berücksichtigung des Druckverlustes, der beim Durchleiten des Rohgases durch das Membranfilter unvermeidbar eintritt, der verbleibende restliche Gasdruck nach der selektiven katalytischen Oxidation, also unmittelbar vor der Einleitung in die Brennstoffzelle, noch so hoch ist, daß das Gas ohne Einsatz einer zusätzlichen Kompressions- oder Ventilationseinheit durch die Brennstoffzelle geleitet werden kann. Vorzugsweise sollte der Druck des erzeugten Reingases mindestens noch 2 bar (absolut), insbesondere mindestens noch 3 bar betragen, so daß der Einsatz entsprechender Hochdruck-Brennstoffzellen ohne weiteres möglich ist und infolgedessen die Stromerzeugung mit besonders hohem Wirkungsgrad erfolgen kann.

Da Polymermembranfilter gegen hohe Temperaturen naturgemäß empfindlich sind, muß gewährleistet sein, daß das durch das Membranfilter geleitete Rohgas eine der zulässigen Betriebstemperatur (in der Regel unter 100°C) der Polymermembran entsprechend niedrigere Temperatur aufweist, z. B. 80 bis maximal 90 °C. Daher ist es im allgemeinen erforderlich, nach der Erzeugung des Rohgases dieses zunächst entsprechend zu kühlen. Hierzu wird zweckmäßigerweise ein indirekter Wärmetauscher eingesetzt. Mit besonderem Vorteil wird die dabei abgeführte Wärme im erfundungsgemäßen Verfahren wieder verwendet. Hierzu bietet es sich insbesondere an, diese Wärme zumindest teilweise zur Erwärmung eines bei der katalytischen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe eingesetzten Medienstromes, insbesondere des Stromes der eingesetzten flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffe (Prozeßmedium), zu nutzen. Selbstverständlich wäre es auch möglich, die Verbrennungsluft oder den Brennstoff, also Medien, die für die indirekte Beheizung eines Reformers eingesetzt werden, mit dieser abgeführten Wärme vorzubezieren. Eine andere Verwertungsmöglichkeit wäre die Verwendung bei der Erzeugung des erforderlichen Prozeßdampfes für die Dampfreformierung.

Sowohl der am Membranfilter abgetrennte Filterabgasstrom als auch das den Anodenraum der Brennstoffzelle wieder verlassende Anodenabgas enthalten noch brennbare Bestandteile wie etwa CO, nicht umgewandelte Kohlenwasserstoffe oder (insbesondere beim Anodenabgas) unverbrauchten Wasserstoff. Es empfiehlt sich daher, diese beiden Gasströme im Rahmen der Wärmeerzeugung für die Durchführung der katalytischen Umwandlung der Kohlenwasserstoffe zusammen mit üblichem Brennstoff zu verbrennen.

Die Reinigung des Rohgases sollte zweckmäßigerverweise soweit erfolgen, daß der Restgehalt an CO in dem in die Brennstoffzelle eingeführten Gas 10 ppm nicht überschreitet. Demgegenüber werden an die Art und Zusammensetzung der anfänglich in das Verfahren eingesetzten Kohlenwasserstoffe keine allzu großen Forderungen gestellt. Es sollte sich um leichte Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise gasförmige Kohlenwasserstoffe, insbesondere stark methanhaltige Gase (z. B. Erdgas, Biogas oder Grubengas) oder um schwefelfreie bzw. zumindest -arme flüssige Brennstoffe

handeln. Bei der Verwendung von alternativen Stoffen wie beispielsweise Grubengas ist zu beachten, daß dessen Zusammensetzung, d. h. insbesondere dessen Methangehalt, im Zeitverlauf starken Schwankungen unterliegen kann, 5 beispielsweise im Bereich von 40 bis 80 Vol.-% CH_4 . Um solche Schwankungen besser abfangen zu können, kann es zweckmäßig sein, eine Pufferspeicherung des Rohgases oder des erzeugten Reingases vorzusehen. In manchen Fällen kann es auch erforderlich werden, den Heizwert solcher 10 Alternativgase durch Zudosieren anderer Brenngase wie Erdgas anzuheben.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand des in der Zeichnung dargestellten Anlagenschemas näher erläutert. Einer Einrichtung 1 zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ein H_2 -reiches Rohgas, beispielsweise einen Dampfreformer, werden über eine Zuleitung 11 vorzugsweise gasförmige Kohlenwasserstoffe als Prozeßmedium zugeleitet. Die Einrichtung 1 weist eine indirekte Beheizung durch heiße Verbrennungsgase auf. Zur Erzeugung 15 dieser Verbrennungsgase ist ein nicht näher dargestellter Brenner vorgesehen, der durch eine Brennstoffzuleitung 6 und eine Verbrennungsluftzuleitung 5 gespeist wird. Nach katalytischer Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in ein H_2 -reiches Rohgas wird letzteres durch eine Rohgasleitung 12 aus der Einrichtung 1 abgezogen und in eine mit einem Membranfilter 2, vorzugsweise einem Polymermembranfilter, ausgestattete Reinigungseinrichtung eingeführt. Am Membranfilter 2 wird der eingeleitete Rohgasstrom aufgeteilt in einen durch das Membranfilter 2 hindurchtretenden vorgereinigten H_2 -reichen Gasstrom sowie in einen den Membranfilter 2 nicht passierenden Filterabgasstrom. Der Filterabgasstrom wird durch eine Ableitung 7 abgezogen, 20 die in zweckmäßiger Weise in die Brennstoffzuleitung 6 mündet, so daß die brennbaren Bestandteile des Filterabgases bei der Erzeugung der erforderlichen Prozeßwärme genutzt werden können. Der vorgereinigte Gasstrom wird durch eine Rohrleitung 13 in eine Oxidationseinrichtung 3 eingeführt, in der eine selektive katalytische Oxidation des enthaltenen CO-Anteils stattfindet. Hierzu wird ein sauerstoffhaltiges Gas (z. B. reiner Sauerstoff oder Luft) durch eine Oxidationsmittelzuleitung 8 in der erforderlichen Menge eingespeist. Nach Durchführung der selektiven katalytischen Oxidation des CO wird der keine nennenswerten Mengen mehr an für eine Brennstoffzelle schädlichen 25 Bestandteilen enthaltende H_2 -Reingasstrom durch eine Leitung 14 in den Anodenraum einer Brennstoffzelle 4 eingeleitet. Der Kathodenraum dieser Brennstoffzelle 4 wird mit einem entsprechenden Strom eines sauerstoffhaltigen Gases (nicht näher dargestellt) versorgt, so daß in der Brennstoffzelle 30 elektrischer Strom erzeugt werden kann. Diese Brennstoffzelle ist vorzugsweise als PEM-Brennstoffzelle ausgebildet. Das nach Erzeugung des elektrischen Stroms verbleibende Anodenabgas, das noch Restgehalte an brennbarem Wasserstoff enthält, wird durch eine Anodenabgasleitung 9 aus der Brennstoffzelle 4 abgezogen. Zweckmäßigerverweise wird die Anodenabgasleitung zur Brennstoffzuleitung 6 oder unmittelbar in den Brenner der Einrichtung 1 eingeführt, so daß die brennbaren Anodenabgasbestandteile thermisch verwertet 35 werden können. Da die Temperatur des in der Einrichtung 1 z. B. durch Dampfreformierung erzeugten Rohgases üblicherweise mehrere 100 °C hoch ist, kann dieses Rohgas nicht ohne weiteres auf das Polymermembranfilter 2 gegeben werden. Es würde diesen sonst zerstören. Es ist vielmehr eine ausreichende Abkühlung des Rohgases vor der Einleitung in das Membranfilter 2 sicherzustellen. Hierzu ist 40 eine indirekte Kühlseinrichtung 10 vorgesehen, die zwischen der Einrichtung 1 und das Membranfilter 2 in die Rohrleitung 12 eingeschaltet ist. Kühlmittel seitig wird diese Kühl- 45

einrichtung 10 von dem durch die Zuleitung 11 in das Verfahren eingesetzten Prozeßmediumstrom durchströmt. Auf diese Weise kann eine Wärmeverschiebung von dem heißen Rohgas zu dem ohnehin vorzuwärmenden Prozeßmediumstrom hin erfolgen. Im Bedarfsfall kann die abgezogene Wärme aus der Kühlseinrichtung 10 selbstverständlich auch für andere Heizzwecke benutzt werden.

Beispiel

Reines Methan wurde als Einsatzgas in einen indirekt beheizten Dampfreformer gegeben. Die katalytische Dampfreformierung lief bei etwa 800 °C und einem Druck von 5 bar (absolut) ab. Das Rohgas hatte nach Durchlaufen eines dem Dampfreformer nachgeschalteten Shift-Reaktors folgende Zusammensetzung:
 CH₄: 0,7 Vol.-%
 CO: 9,7 Vol.-%
 CO₂: 5,9 Vol.-%
 H₂: 53,0 Vol.-%
 H₂O: 30,8 Vol.-%.

Das den Shift-Reaktor verlassende Rohgas wurde in einem indirekten Kühlern, der kühlmittelseitig durch das dem Verfahren zugeführte Methangas durchströmt wurde, auf eine Temperatur von etwa 90 °C abgekühlt. Danach wurde das Rohgas durch einen Polymermembranfilter geschickt, so daß ein Gasstrom mit 60,4 Vol.-% H₂ und 35 Vol.-% HO₂ sowie etwa 4,5 Vol.-% CO entstand. Anschließend wurde dieser vorgereinigte Gasstrom einer selektiven katalytischen Oxidation des CO-Anteils unterzogen. Der Anteil an CO war danach auf unter 10 ppm abgesunken. Der auf diese Weise erzeugte Gasstrom wurde dem Anodenraum eines Brennstoffzellensystems zugeleitet, welches mit einem Betriebsdruck von etwa 1,5 bar betrieben wurde. Aufgrund des hohen Anfangsdruckes in der Dampfreformierung brauchte trotz des deutlichen Druckabfalls am Membranfilter keine Druckerhöhung des gereinigten Gasstroms mehr zu erfolgen.

Mit der vorliegenden- Erfindung ist es auf überraschend einfache Weise möglich, einen erzeugten H₂-reichen Gasstrom, der mit Schadstoffen und Ballaststoffen belastet ist, soweit zu reinigen, daß er in einer üblichen, gegen Verunreinigungen vergleichsweise empfindlichen Brennstoffzelle wie einer PEM-Brennstoffzelle ohne Probleme mit hohem Wirkungsgrad verarbeitet werden kann.

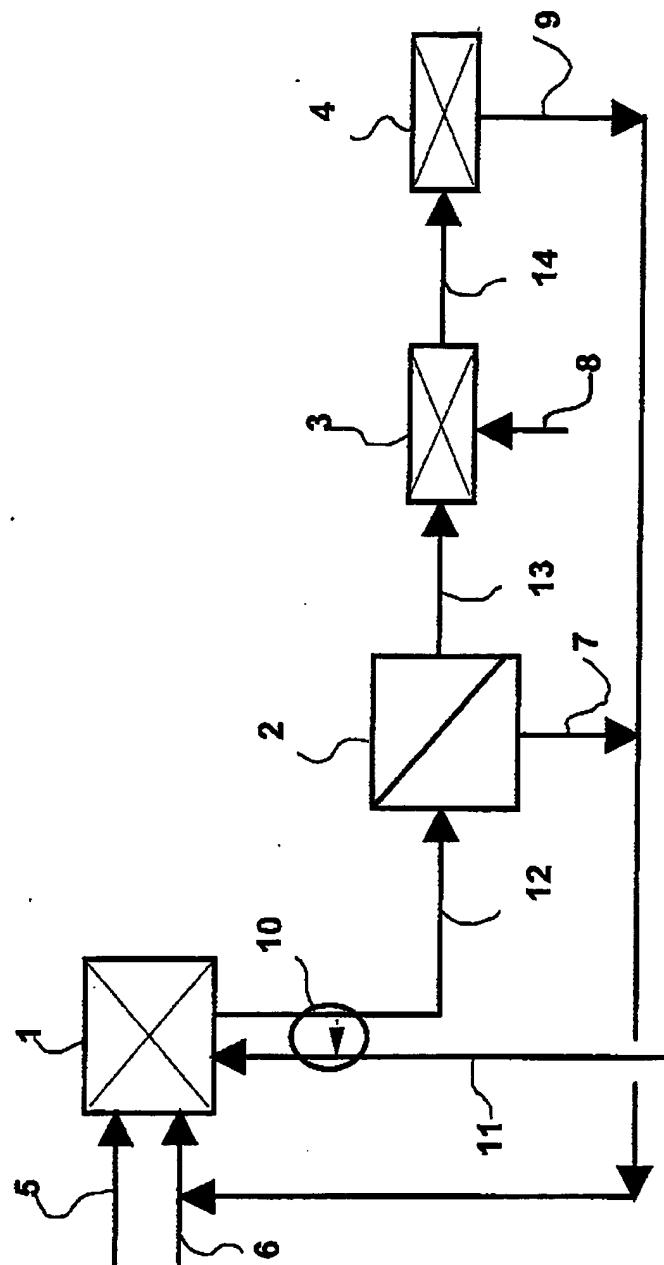
Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie durch
 - Erzeugung eines H₂-reichen sowie Anteile an CO₂ und CO enthaltenden Rohgases durch katalytische Umwandlung von flüssigen und/oder gasförmigen Brennstoffen,
 - Entfernung von störenden Verunreinigungen aus dem Rohgas zur Bildung eines für eine Brennstoffzelle geeigneten H₂-Gasstroms,
 - Zuführung des H₂-Gasstroms in den Anodenraum einer Brennstoffzelle, deren Kathodenraum zur Erzeugung von elektrischem Strom ein O₂-reicher Gasstrom zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet,
 - daß das erzeugte H₂-reiche Rohgas einem Membranfilter zur Abtrennung des Gehalts an CO₂, eines großen Teils des CO und gegebenenfalls weiterer verunreinigender Bestandteile zugeführt und in einen Filterabgasstrom und einen vorgereinigten H₂-Gasstrom aufgeteilt wird und
 - daß der vorgereinigte H₂-Gasstrom anschlie-

send einer selektiven katalytischen Oxidation des darin noch enthaltenen CO-Anteils unterzogen und anschließend der Brennstoffzelle zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck bei der katalytischen Umwandlung der Kohlenwasserstoffe so hoch eingestellt wird, daß der gereinigte H₂-Gasstrom ohne zwischenzeitliche Druckerhöhung noch mindestens den für den Betrieb der Brennstoffzelle erforderlichen Druck aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Umwandlung der Brennstoffe als Dampfreformierung gasförmiger und/oder flüssiger Kohlenwasserstoffe mit anschließender Shift-Reaktion erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Membranfilter ein Polymermembranfilter eingesetzt wird und die Temperatur des erzeugten H₂-reichen Rohgases vor der Zuführung zum Membranfilter auf eine für die Polymermembran verträgliche Temperatur, insbesondere auf unter 100°C, gekühlten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine PEM-Brennstoffzelle eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Kühlung des H₂-Rohgases abgeführte Wärme zumindest teilweise zur Erwärmung eines bei der katalytischen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe eingesetzten Medienstromes, insbesondere des Stromes der Kohlenwasserstoffe, gesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der in dem Membranfilter von dem H₂-reichen Rohgas abgetrennte Filterabgasstrom bei der Erzeugung der Wärme für die katalytische Umwandlung der Kohlenwasserstoffe verbrannt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Anodenraum der Brennstoffzelle abgeführte Anodenabgas bei der Erzeugung der Wärme für die katalytische Umwandlung der Kohlenwasserstoffe verbrannt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Anteil im gereinigten H₂-Gasstrom durch die selektive katalytische Oxidation auf unter 10 ppm reduziert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als umzuwendende Brennstoffe ein stark methanhaltiges Gas, insbesondere Erdgas, Biogas oder Grubengas, eingesetzt wird.
11. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit
 - einer Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Brennstoffen in ein H₂-reiches Rohgas, welches Anteile an CO₂ und CO enthält,
 - einer Reinigungseinrichtung zur Entfernung von störenden Verunreinigungen aus dem Rohgas und mit
 - einer Brennstoffzelleneinrichtung (4) zur Erzeugung von elektrischem Strom aus dem gereinigten H₂-reichen Gas,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Reinigungseinrichtung als Membranfilter (2) mit einer reingassseitig daran angeschlossenen selektiven katalytischen Oxidationseinrichtung (3) ausgebildet und die selektive katalytische Oxidationseinrichtung (3) leistungsmäßig mit dem Anodenraum der

- Brennstoffzelleneinrichtung (4) verbunden ist.
12. Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen als Dampfreformieranlage ausgebildet ist. 5
13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Dampfreformieranlage ein Shift-Reaktor zur Umwandlung von CO_2 und Wasserdampf in H_2 und CO nachgeschaltet ist.
14. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Membranfilter (2) eine Kühleinrichtung (10) zur Abkühlung des H_2 -reichen Rohgases auf die Betriebstemperatur des Membranfilters (2) angeordnet ist. 10
15. Anlage nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Membranfilter (2) als Polymermembranfilter ausgebildet ist. 15
16. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelleneinrichtung (4) auf dem Typ PEM basiert. 20
17. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühleinrichtung (10) als indirekter Wärmetauscher kühlmittelseitig in die Zuleitung (11) für die Kohlenwasserstoffe zu der Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen eingeschaltet ist. 25
18. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 17 dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung (7) für das aus dem Membranfilter (2) abzuleitende Abgas in die Brennstoffzuleitung (6) für die Beheizung in der Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mündet. 30
19. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenabgasleitung (9) der Brennstoffzelleneinrichtung (4) in die Brennstoffzuleitung (6) für die Beheizung der Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mündet. 35
20. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der selektiven katalytischen Oxidationseinrichtung (3) und der Brennstoffzelleneinrichtung (4) ein Pufferspeicher für gereinigtes H_2 -Gas eingeschaltet ist. 40
21. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Einrichtung (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und der Brennstoffzelleneinrichtung (4) keine Kompressionseinrichtung zur Erhöhung des Drucks des H_2 -reichen Gases eingeschaltet ist. 45
22. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelleneinrichtung (4) als Hochdruckeinrichtung mit einem Betriebsdruck (absolut) von mindestens 1,5 bar, insbesondere mindestens 3 bar, ausgelegt ist. 50
23. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 22 dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung (1) zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen auf einen Druck ausgelegt ist, der mindestens um die Größe des Druckverlustes in dem Membranfilter (2) höher ist als der Auslegungsdruck der Brennstoffzelleneinrichtung (4). 60



DE 198 17 534

Production of electrical energy from hydrogen-rich crude gas

The hydrogen-rich crude gas produced is fed to a membrane filter to remove the content of carbon dioxide, a large part of the carbon monoxide and other impurities and divided into a filter waste gas stream and pre-purified hydrogen gas stream. The pre-purified hydrogen gas stream is then subjected to catalytic oxidation of the remaining carbon monoxide and fed to the fuel cell. Electrical energy is produced by: (a) producing a hydrogen-rich and amounts of raw gas containing carbon dioxide and carbon monoxide by catalytically converting liquid and/or gaseous fuels; (b) removing impurities from the raw gas to form a hydrogen gas stream suitable for a fuel cell; and (c) introducing the hydrogen gas stream into the anode chambers of a fuel cell. The hydrogen-rich crude gas produced is fed to a membrane filter to remove the content of carbon dioxide, a large part of the carbon monoxide and other impurities and divided into a filter waste gas stream and pre-purified hydrogen gas stream. The pre-purified hydrogen gas stream is then subjected to catalytic oxidation of the remaining carbon monoxide and fed to the fuel cell. An Independent claim is also claimed for an apparatus for carrying out the production of electrical energy comprising a device (1) for catalytically converting fuels into hydrogen-rich crude gas, a purifier for removing impurities from the crude gas, and a fuel cell (4) for producing electrical energy from the purified hydrogen-rich gas. The purifier is a membrane filter (2) with a catalytic oxidation device (3) connected to the anode chamber of the fuel cell (4).